

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR05/000748

International filing date: 15 March 2005 (15.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2004-0022656
Filing date: 01 April 2004 (01.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office

출 원 번 호 : 특허출원 2004년 제 0022656 호
Application Number 10-2004-0022656

출 원 일 자 : 2004년 04월 01일
Date of Application APR 01, 2004

출 원 인 : 주식회사 디피아이 솔루션스
Applicant(s) DPI Solutions, Inc.

2005 년 06 월 08 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2004.04.01
【발명의 국문명칭】	유기 전극 코팅용 조성물 및 이를 이용한 고투명성 유기 전극의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Composition for coating organic electrode and method of manufacturing organic electrode having excellent transparency using the composition
【출원인】	
【명칭】	주식회사 디피아이 솔루션스
【출원인코드】	1-2001-023835-8
【대리인】	
【성명】	남희섭
【대리인코드】	9-1999-000451-4
【포괄위임등록번호】	2003-010582-6
【대리인】	
【성명】	박영주
【대리인코드】	9-2001-000133-2
【포괄위임등록번호】	2003-010583-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이종우
【성명의 영문표기】	LEE, Jong Woo
【주민등록번호】	720607-1041810
【우편번호】	122-804

【주소】	서울특별시 은평구 갈현1동 276-32
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김철환
【성명의 영문표기】	KIM,Chul Hwan
【주민등록번호】	691201-1331214
【우편번호】	302-765
【주소】	대전광역시 서구 탄방동 개나리아파트 101동 1004호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	윤현남
【성명의 영문표기】	Y00N,Hyun Nam
【주소】	미국 뉴저지주 07082 토와코 우드샤이어 테라스 29
【국적】	US
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 남희섭 (인) 대리인 박영주 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	0 면 38,000 원
【가산출원료】	23 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	9 항 397,000 원
【합계】	435,000 원
【감면사유】	소기업(70%감면)
【감면후 수수료】	130,500 원

【첨부서류】

1. 소기업임을 증명하는 서류_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 다가 알코올, 폴리올 또는 이들의 혼합물 3 내지 20중량%, 탄소수 1 내지 5인 1가 알코올 5 내지 10중량%, 아마이드계, 설펍사이드계 또는 이들의 혼합 용매 5 내지 25중량%, 계면활성제 0.01 내지 0.1중량% 및 잔량으로서 나노 입자 크기의 폴리에틸렌디옥시티오펜계 전도성 고분자 수용액을 함유하는 유기 전극 코팅용 조성물 및 이를 이용한 고투명성 유기 전극의 제조방법에 관한 것으로, 코팅 시 유기 전도막의 가시광선 영역에서의 투과도가 90% 이상이고, 면저항이 300~900 Ω/sq 로서 우수하여 우수한 투명도를 가짐으로써, 디스플레이용 투명 전극 외에도 유기 트랜지스터의 전극이나 배선재료, 스마트 카드, 안테나, 전지 및 연료 전지의 전극, PCB용 커패시터나 인덕터, 전자파 차폐, 센서 등의 유기 전극을 제조할 수 있다.

【색인어】

유기 투명 전극, 전도성 고분자, 아마이드계, 설펍사이드계, 초음파 분산

【명세서】

【발명의 명칭】

유기 전극 코팅용 조성물 및 이를 이용한 고투명성 유기 전극의 제조방법
{Composition for coating organic electrode and method of manufacturing
organic electrode having excellent transparency using the composition}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 유기 전극 코팅용 조성물 및 이를 이용한 고투명성 유기 전극의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 나노 입자크기의 폴리에틸렌디옥시테오펜계 전도성 고분자 수용액과 다가 알코올, 계면활성제를 용매인 1가 알코올 및 아미드계, 설폰사이드계 용매 또는 이들의 혼합 용매와 혼합하여, 전도성 고분자 수용액 중의 전도성 고분자 입자를 나노스케일로 미세 상분리시킴으로써, 이를 이용한 유기 전극의 제조시 전도막의 가시광선 영역에서의 투과도가 90% 이상이고, 면저항이 300~900 Ω /sq에 속하여 우수한 투명도를 갖는 유기 전극을 제조하는 방법에 관한 것이다.

<2> 컴퓨터, 각종 가전 기기와 통신 기기가 디지털화되고 급속히 고성능화 됨에 따라 대화면 및 휴대 가능한 디스플레이의 구현이 절실히 요구되고 있다. 휴대 가능한 대면적의 유연한(flexible) 디스플레이를 구현하기 위해서는 신문처럼 접거나

말 수 있는 재질의 디스플레이 재료가 요구된다.

<3> 이를 위하여 디스플레이용 전극 재료는 투명하면서도 낮은 저항값을 나타낼 뿐만 아니라 소자를 휘거나 접었을 때에도 기계적으로 안정할 수 있도록 높은 강도를 나타내어야 하고, 플라스틱 기판의 열팽창계수와 유사한 열팽창계수를 갖고 있어서 기기가 과열되거나 고온인 경우에도 단락되거나 면저항의 변화가 크지 않아야 한다.

<4> 유연한 디스플레이는 임의의 형태를 갖는 디스플레이의 제조를 가능하게 하므로 휴대용 디스플레이 장치뿐만 아니라 색상이나 패턴을 바꿀 수 있는 의복이나, 의류의 상표, 광고판, 상품 진열대의 가격 표지판, 대면적 전기 조명 장치 등에도 이용할 수 있으므로 그 활용도가 높다.

<5> 현재, 국내외에서 투명 전극을 제조하는 방법으로 인듐, 텅, 아연, 티타늄, 세슘 등 다양한 금속 산화물을 이용한 화학증착법(Chemical vapor deposition), 마그네톤 스퍼터링법(Magnetron sputtering), 반응성 증발증착법(Reactive evaporation)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 이와 같이 기판에 금속 산화물을 코팅하기 위해서는 진공 조건이 필요하므로 고가의 공정비용을 초래하는 단점이 있다.

<6> 고비용을 요하지 않는 투명 전극을 제조하기 위한 방안으로서, 전도성 고분자를 사용하는 방법이 대두되어 왔다. 전도성 고분자를 사용하여 제조하는 전극의 경우에는 기존의 다양한 고분자 코팅 방법을 이용할 수 있기 때문에 공정 비용과 작업을 크게 줄일 수 있는 장점이 있다. 즉, 유연한 디스플레이나 전기 조명 장치

등의 제조에 있어 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜 등과 같은 전도성 고분자로 제조한 투명 전극이 투명 산화인듐주석 전극에 비해 공정상의 이점 뿐만 아니라 훨씬 더 유연하고 부서짐이 덜하여 대단히 유연한 전극이 필요한 경우들, 특히 터치 스크린 등의 제조에 있어서 장치의 수명을 연장시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 이러한 장점에도 불구하고 일반적으로 전도성 고분자는 가시광선 영역의 빛을 흡수하며, 전도성 고분자로 제조된 유기 전극의 전도 특성은 전극의 두께에 비례하여 증가하기 때문에 투과율을 높이기 위하여 전도막을 얇게 코팅할 경우 면저항이 증가하게 되므로, 터치 패널, 플렉시블 디스플레이 등 투명 전극의 응용분야에 적용하기 어려운 문제점을 갖는다. 특히, 전도성 고분자의 공정성을 향상시키기 위하여 전도성 고분자를 나노 입자화하여 수분산한 상용화된 폴리티오펜인 바이트론 피(Baytron P, 바이엘사)를 사용하여 투명 전극을 제조하는 경우, 85% 투과도에서 $1\text{M}\Omega/\text{sq}$ 정도의 면저항을 나타내게 되므로 실제 디스플레이용 투명 전극으로 이용하기에는 어렵다.

<7> 미국특허 제5,766,515호, 미국특허 제6,083,635호, 한국특허공개 제2000-1824호에는 나노입자 크기의 폴리티오펜계 고분자 수용액을 이용하여 제조된 전극의 전도도를 용매나 첨가제를 사용하여 향상시키려는 시도가 있어 왔다. 그러나, 미국특허 제5,766,515호나 미국특허 제6,083,635호의 경우, 솔비톨 등 다가알코올을 첨가하는 경우 투과도 90% 이상인 코팅막의 면저항을 $1\text{k}\Omega/\text{sq}$ 이하로 낮추기 어려우며, 아마이드계 용매를 첨가하는 경우 코팅막의 면저항을 $1\text{k}\Omega/\text{sq}$ 이하로 낮출 수는 있으나 막경도가 낮고 코팅 특성이 저하되는 문제점이 있다. 한편, 한국특허

공개 제2000-1824호에 기재된 바에 따르면 아마이드계 용매로 처리된 폴리티오펜 수용액에 실리카졸을 첨가하여 막경도를 향상시킬 경우에는 면저항이 $1k\Omega/sq$ 이상으로 증가하게 된다.

<8> 이러한 점을 감안할 때, 코팅막이 90% 이상의 투과도와 수백 Ω/sq 이하의 면저항을 나타내고 우수한 투명도와 경도 및 낮은 면저항을 가짐으로써 실제 전자 기기에 응용할 수 있는 유기 투명 전극 재료의 개발이 여전히 요구되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<9> 따라서, 본 발명자들은 고투명성을 갖는 유기 전극을 제조하기 위한 유기 전극 코팅용 조성물의 연구를 거듭한 결과, 나노 입자크기의 폴리에틸렌디옥시티오펜계 전도성 고분자 수용액과 다가 알코올, 계면활성제를 용매인 1가 알코올 및 아마이드계, 설폭사이드계 용매 또는 이들의 혼합 용매와 혼합하는 경우, 전도성 고분자 수용액 중의 전도성 고분자 입자를 나노스케일로 미세 상분리하게 됨으로써, 이러한 조성물을 코팅시 유기 전도막의 가시광선 영역 투과도가 90% 이상이며, 면저항이 $300\sim 900\Omega/sq$ 에 속하는 고투명성 유기 전극을 제조할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

<10> 본 발명의 목적은 전도성 고분자 입자를 나노스케일로 미세 상분리시킬 수 있는 유기 전극 코팅용 조성물을 제공하는 것이다.

<11> 본 발명의 다른 목적은 상기한 조성물을 이용하여 고투명성 유기 전극을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성】

<12> 이러한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 유기 전극 코팅용 조성물은 다가 알코올, 폴리에틸렌 또는 이들의 혼합물 3 내지 20중량%, 탄소수 1 내지 5인 1가 알코올 5 내지 10중량%, 아마이드계, 설폰사이드계 또는 이들의 혼합 용매 5 내지 25중량%, 계면활성제 0.01 내지 0.1중량% 및 잔량으로서 나노 입자크기의 폴리에틸렌디옥시티오펜(polyethylenedioxythiophene)계 전도성 고분자 수용액을 함유하며, 상기 전도성 고분자 수용액 중 폴리에틸렌디옥시티오펜과 폴리스티렌설포네이트 고형분의 농도가 수용액 총 중량에 대하여 1.0 내지 1.5중량%를 차지하고, 코팅시 유기 전도막의 가시광선 영역 투과도가 90% 이상이며, 막의 표면저항이 300 내지 900 Ω/sq 임을 특징으로 한다.

<13> 또한, 본 발명에 따른 고투명성 유기 전극의 제조방법은 상기 조성물을 교반한 후 투명 기판 상에 도포하는 단계 및 상기 기판을 건조하여 0.2 μm 내지 20 μm 의 두께로 코팅하는 단계로 이루어짐을 특징으로 한다.

<14> 또한, 본 발명에 따른 고투명성 유기 전극의 제조방법은 상기 조성물을 교반한 후, 진동수 20,000 내지 40,000Hz, 파워 50 내지 700W인 초음파 발생기로 3 내지 10분씩 2 내지 10회 반복 분산하는 단계, 상기 분산액을 투명 기판 상에 도포하는 단계 및 상기 기판을 건조하여 0.2 μm 내지 20 μm 의 두께로 코팅하는 단계로 이루어짐을 특징으로 한다.

<15> 이하, 먼저 본 발명의 유기 전극 코팅용 조성물을 구체적으로 설명한다.

<16> 본 발명에 따른 유기 전극 코팅용 조성물은 나노 입자크기의 폴리에틸렌디옥시티오펜계 전도성 고분자 수용액; 다가 알코올, 폴리올 또는 이들의 혼합물; 탄소 수 1 내지 5인 1가 알코올; 아마이드계, 설폭사이드계 또는 이들의 혼합 용매; 및 계면활성제를 필수구성요소로 포함하며, 그외 가교제나 설포산기를 함유하는 도판트(dopant) 등을 더 함유할 수 있다.

<17> 상기 폴리에틸렌디옥시티오펜(polyethylenedioxythiophene; PEDOT)계 전도성 고분자 수용액으로서는 수십 나노미터 크기의 폴리스티렌설포네이트(polystyrene sulfonate) 겔에 반복단위가 5정도인 에틸렌디옥시티오펜 올리고머가 수분산되어 있는 형태로서, 수용액 중 폴리에틸렌디옥시티오펜과 폴리스티렌설포네이트 고형분의 농도는 수용액 총 중량에 대하여 1.0 내지 1.5중량%의 양을 차지하는 것, 더욱 바람직하게는 폴리에틸렌디옥시티오펜이 0.4 내지 0.7중량%, 폴리스티렌설포네이트가 0.6 내지 0.8중량%의 양을 차지하는 것이 바람직하다. 그 일례로서, 본 발명의 경우 바이트론 피(Baytron P; 바이엘사)가 사용될 수 있다. 한편, 이러한 전도성 고분자 수용액이 유기 전극 코팅용 조성물에 대하여 40중량% 이하의 양으로 사용될 경우 전도도가 300~900Ω/sq의 범위에 속하지 않게 되며, 70중량% 이상의 양으로 사용될 경우 가시 광선 영역에서의 투과도가 85% 이하로 낮아지게 되므로, 전도성 고분자가 이러한 범위에 속하지 않는 것이 바람직하다.

<18> 상기 구성요소 중 다가 알코올, 폴리올 또는 이들의 혼합물은 전도성 고분자 나노입자와 메타스테이블(metastable)한 상태로 혼화될 수 있을 정도의 친화성이 요구되며, 폴리스티렌설포네이트와의 상호작용에 의해 전도성 나노입자간의 접착력

을 향상시켜 에틸렌디옥시티오펜간의 전도성을 높여주는 역할과 미세 상분리에 의해서 전도성 나노입자들이 서로 연결되어 있는 공간 사이 사이에 빈공간을 형성하여 필름의 투과도를 향상시키는 역할을 동시에 수행한다. 입자와 입자간의 접착력을 향상시키기 위하여 반드시 둘 이상의 수산화기를 포함하고 있어야 하며, 다가 알코올이 전도성 나노입자간의 접착력과 미세 상분리에 의한 투과도 향상을 동시에 수행하기 위해서는 분자량이 300 이하인 것이 바람직하다. 분자량이 300 이상인 경우 전도성 나노입자간의 거리가 더욱 멀어지게 되어 전도성이 감소하는 문제가 발생할 수도 있다. 사용될 수 있는 알코올의 예로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 메틸펜탄디올, 헥산디올, 트리메틸올프로판, 글리세린, 에틸헥산디올, 헥산트리올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리옥시프로필렌트리올, 폴리테트라메틸렌글리콜, 솔비톨 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 더욱 바람직하게는 분자량이 150 이하인 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 또는 글리세린을 사용한다. 다가 알코올 및 폴리에올이 3중량% 미만의 양으로 첨가되는 경우 첨가제에 의한 전도도 향상 및 막경도 향상 효과를 기대하기 어려우며, 20중량% 초과로 첨가되는 경우 전도성 고분자 나노 입자의 함량이 상대적으로 감소함에 따라 전도도가 낮아지는 문제점이 있다. 따라서, 다가 알코올, 폴리에올 또는 이들의 혼합물은 유기 전극 코팅용 조성물 총 중량에 대하여 3 내지 20중량%의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

<19> 한편, 본 발명의 구성 요소 중 아마이드계 용매와 설폰사이드계 용매는 전도성 고분자 나노입자 겔을 이루고 있는 도판트(dopant)인 폴리스티렌설포네이트와의

친화성이 우수하여 겔을 쉽게 팽윤시킨다. 팽윤된 겔간의 고분자 사슬의 상호 확산으로 인하여 전도성 나노입자는 하나의 띠를 이루게 되고 내부에 분산되어 있는 에틸렌디옥시티오펜 올리고머간의 스미기(percolation)를 원활하게 하여 전도도를 향상시키는 역할을 한다. 그 예로서, 아마이드계 용매로는 포름아마이드

(formamide), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide), N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 아세트아마이드(acetamide), N-메틸아세트아마이드(N-methylacetamide), N,N-디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), N-메틸프로피온아마이드(N-methylpropionamide), 피롤리돈(2-pyrrolidone), N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone), 카프로락탐(caprolactam), 및 테트라메틸우레아(1,1,3,3-tetramethylurea) 등이 사용될 수 있다. 또한, 설펡사이드계 용매로는 메틸설펡사이드(methyl sulfoxide), 디메틸설펡사이드(dimethyl sulfoxide), 설펡레인 (Sulfolane), 디페닐설펡(diphenyl sulfone) 등이 사용될 수 있다. 아마이드계, 설펡사이드계 또는 이들의 혼합 용매가 5중량% 미만의 양으로 첨가될 경우 첨가되는 용매의 효과가 미약하여 투과도 90%이며 표면 저항이 300 내지 900Ω/sq인 투명 전극을 제조할 수 없으며, 25중량% 초과로 첨가될 경우 용액내에 겔화가 진행되거나 필름이 불균일하게 이루어지게 된다. 따라서, 아마이드계, 설펡사이드계 또는 이들의 혼합 용매는 유기 전극 코팅용 조성물 총 중량에 대하여 5 내지 25중량%의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

<20> 그외에, 계면활성제 및 탄소수 1 내지 5인 1가 알코올은, 상기 아마이드계, 설펡사이드계 또는 이들의 혼합 용매가 그 표면에너지가 높아 폴리에틸렌테레프탈

레이트 등과 같은 투명 고분자 기재 위에 코팅할 경우 젖음(wetting) 특성이 좋지 않아 불균일한 막을 이루기 쉬운 문제점을 해결하는 역할을 한다.

<21> 이들 중 1가 알코올로는 용액과의 친화성을 고려하여 탄소수 1 내지 5인 1가 알코올류라면 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 이소프로판올, 에탄올, 메탄올이 사용된다. 1가 알코올은 5중량% 미만의 양으로 첨가될 경우 젖음 특성이 좋지 않고, 10중량% 초과인 양으로 첨가될 경우 전도 특성이 나빠질 수 있으므로, 유기 전극 코팅용 조성물 총 중량에 대하여 5 내지 10중량%의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

<22> 한편, 계면활성제로는 비이온 계면활성제, 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제 및 양성 계면활성제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 계면활성제인 것이 바람직하며, HLB(hydrophilic-lipophilic balance)가 7 내지 20에 속하는 것을 사용한다. 비이온 계면활성제로는 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르 등을 포함하는 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르류, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르 등을 포함하는 폴리옥시알킬렌 알킬페닐 에테르류, 솔비탄 모노라우레이트, 솔비탄 모노스테아레이트, 솔비탄 트리올레이트 등을 포함하는 솔비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 솔비탄 모노라우레이트 등을 포함하는 폴리옥시알킬렌 솔비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 모노스테아레이트 등을 포함하는 폴리옥시알킬렌 지방산 에스테르류, 올레산 모노글리세라이드 및 스테아르산 모노글리세라이드 등을 포함하는 글리세린 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌-폴리프로필렌 블록

공중합체류 등이 사용될 수 있으며, 음이온성 계면활성제로는 소듐 스테아레이트, 소듐올리에이트, 소듐 라우레이트 등을 포함하는 지방산염류, 소듐도데실벤젠설포네이트 등을 포함하는 알킬아릴설포산염류, 소듐 라우릴설페이트 등을 포함하는 알킬황산 에스테르 염류, 소듐 모노옥틸설포숙시네이트, 소듐 디옥틸설포숙시네이트, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴설포숙시네이트 등을 포함하는 알킬설포숙신산 에스테르 염류, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 설페이트 등을 포함하는 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르 황산 에스테르 염류, 소듐 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르 설페이트 등을 포함하는 폴리옥시알킬렌 알킬아릴 에테르 황산 에스테르 염류가 사용될 수 있다. 양이온 계면활성제 및 양성 계면활성제로는 라우릴아민 아세테이트 등을 포함하는 알킬아민 염류, 라우릴트리메틸암모늄 클로라이드, 알킬벤질디메틸암모늄 클로라이드 등을 포함하는 4급 암모늄염류, 폴리옥시에틸알킬-아민류 등이 사용될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 비이온성계면활성제이며 젖음 특성이 우수한 폴리옥시에틸렌계 계면활성제가 사용된다. 계면활성제는 0.01중량% 미만의 양으로 첨가될 경우 젖음 특성이 좋지 않아 필름형성이 균일하지 않고, 0.1중량% 초과인 양으로 첨가될 경우 계면활성제와 전도성 고분자 나노입자가 상분리되어 불투명한 막이 형성될 수 있다. 따라서, 계면활성제는 유기 전극 코팅용 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 0.1중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

<23> 상기 조성으로 구성된 조성물을 코팅시 유기 전도막의 정도는 연필경도로 약 3H로 나타나 양호하지만 막의 경도를 더 향상시키기 위하여 가교제를 추가로 첨가할 수 있다. 이 때 사용되는 가교제는 폴리스티렌설포네이트의 산기와 다가알코올

이나 폴리올의 수산화기를 결합시키거나 다가알코올과 폴리올의 수산화기 간의 결합을 유도할 수 있는 것으로서, 4,4-디페닐메탄 디이소시아네이트(4,4-diphenylmethane diisocyanate), 톨루엔 디이소시아네이트(Toluene diisocyanate), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate), 유기타이타늄 화합물 (Vertic IA10, Johnson Matthey Catalysts) 등이 사용될 수 있다. 이를 0.01중량% 미만의 양으로 사용되는 경우 가교도가 충분하지 않아 막경도의 향상이 미미하며, 0.2중량% 초과로 사용되는 경우 혼합 용액내에서 겔화되는 경향이 있어 균일한 막을 형성시키기 어렵고 용액의 장기 안정성 면에서도 바람직하지 않다. 따라서, 가교제는 첨가되는 경우 유기 전극 코팅용 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 0.2중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

<24> 상기 조성으로 구성된 전도막에 설펜산기를 함유한 모노머를 추가 도판트로 도입하여 막의 전도특성을 더 향상시킬 수 있다. 상기 도판트로는 폴리스티렌설펜산, p-톨루엔설펜산, 도데실벤젠설펜산, 1,5-안트라퀴논디설펜산, 2,6-안트라퀴논디설펜산, 안트라퀴논설펜산, 4-히드록시벤젠설펜산, 메틸설펜산 또는 니트로벤젠설펜산 등이 사용될 수 있다. 상기 도판트를 0.01중량% 미만의 양으로 첨가되는 경우 도핑 효과가 떨어지며, 0.5중량% 초과로 첨가되는 경우 첨가된 모노머 도판트들이 상분리되어 막의 균일성을 떨어뜨리게 되는 문제점이 있으므로, 첨가되는 경우 유기 전극 코팅용 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 0.5중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

<25> 이하, 상기 조성물을 이용하여 고투명성 유기 전극을 제조하는 방법을 구체

적으로 설명한다.

<26> 본 발명에 따른 고투명성 유기 전극의 제조방법은 상기 유기 전극 코팅용 조성물을 교반한 후 투명 기판 상에 도포하는 단계 및 상기 기판을 건조하여 $0.2\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하는 단계로 이루어짐을 특징으로 한다. 그러나, 용도에 따라서는 교반 후 진동수 20,000 내지 40,000Hz, 파워 50 내지 700W인 초음파 발생기로 3 내지 10분씩 2 내지 10회 반복 분산하는 단계를 더 포함하여 유기 전극을 제조할 수 있다.

<27> 먼저, 유기 전극 코팅용 조성물은 상기 폴리에틸렌디옥시티오펜계 전도성 고분자 수용액을 천천히 교반하면서 다가 알코올 또는 폴리올, 1가 알코올, 아마이드계 또는 설폭사이드계 용매, 계면활성제, 가교제, 도판트 등을 차례로 첨가하고 상온에서 1 내지 2시간 동안 충분히 교반함으로써 제조된다.

<28> 초음파 발생기를 이용한 제조방법의 경우, 이렇게 제조된 유기 전극 코팅용 조성물을 진동수가 20,000 내지 40,000Hz이며 파워가 50 내지 700W인 초음파 발생기를 이용하여 3 내지 10분간 분산하는 과정을 2 내지 10회 반복하여 전도성 나노입자 겔의 팽윤을 촉진시킨다. 이어, 분산액을 폴리에스테르 필름 등의 투명 기판 상에 도포한 후 가온하에 건조하여 코팅층을 형성하는데, 이 때 그 두께는 $0.2\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 이다. 상기 투명 기판으로는 유리, 셀룰로오스 에스테르, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리옥시에틸렌이 사용될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 트리아

세틸 셀룰로오스, 폴리카보네이트 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 사용한다.

<29> 이렇게 하여 제조된 유기 전극 전도막의 가시광선 영역 투과도는 90% 이상이며, 그 전도도는 대개의 경우 300~900 Ω/sq 에, 더욱 바람직하게는 500 Ω/sq 이하에 속하게 되며, 막경도는 2H~4H에 속함으로써 고투명성 유기 전극을 제조할 수 있게 된다.

<30> 이러한 고투명성 유기 전극의 제조방법을 이용하여 각종 디스플레이용 유기 투명 전극을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 유기 전극은 디스플레이용 투명 전극 외에도 유기 트랜지스터의 전극이나 배선재료, 스마트 카드, 안테나, 전지 및 연료 전지의 전극, PCB용 커패시터나 인덕터, 전자파 차폐 필름, 정전기 발생 억제 필름, 센서 등 다양한 분야에 널리 적용할 수 있다.

<31> 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명이 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.

<32> <실시예 1~8>

【표 1】

<33>

		실시예 (단위: 중량%)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
전도성 고분자 수용액	바이트론 피 (PEDOT)	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량
다가 알코올 또는 폴리에틸렌 글리콜	에틸렌글리콜 (EG)	13	15	13	13	10	13	13	13
	디에틸렌글리콜 (DEG)	-	-	-	-	10	-	-	-
1가 알코올	이소프로판올 (IPA)	7	9	7	7	7	7	7	7

아마이드계 용매	메틸포름아마이드 (MF)	2	2	2	2	2	15	2	2
	디메틸포름아마이드 (DMF)	-	-	-	13	-	-	-	-
	N-메틸피롤리돈 (NMP)	-	-	13	-	-	-	-	-
설폭사이드계 용매	디메틸설폭사이드 (DMSO)	13	13	-	-	-	-	13	13
계면활성제	트리톤 엑스-100	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
도판트	p-톨루엔 설푼산	-	-	-	-	-	-	0.1	-
	도데실벤젠설푼산	-	-	-	-	-	-	-	0.1

<34> - 제조방법 -

<35> 비이커에 폴리에틸렌디옥시티오펜계 전도성 고분자 수용액으로서 바이트론 피(Polyethylenedioxythiophene; Baytron P; Bayer AG, 독일 레버쿠젠 소재)를 표 1의 조성에 따라 투입하여 교반한 후, 아마이드계 용매로서 메틸포름아마이드 (Methylformamide; Aldrich, 미국 위스콘신주 밀워키 소재), 디메틸포름아마이드 (Dimethylformamide; Aldrich, 미국 위스콘신주 밀워키 소재) 또는 N-메틸피롤리돈 (N-methylpyrrolidone; Aldrich, 미국 위스콘신주 밀워키 소재); 설폭사이드계 용매로서 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide; Aldrich, 미국 위스콘신주 밀워키 소재); 다가알코올 또는 폴리올로서 에틸렌글리콜(Ethylene glycol; Aldrich, 미국 위스콘신주 밀워키 소재), 디에틸렌글리콜(Diethylent glycol; Aldrich, 미국 위스콘신주 밀워키 소재); 1가 알코올로서 이소프로판올(2-propanol; Aldrich, 미국 위스콘신주 밀워키 소재); 계면활성제로서 트리톤 엑스-100(Triton X-100; Union carbide; 도판트로서 p-톨루엔 설푼산(p-toluenesulfonic acid; Aldrich, 미국 위

스콘신주 밀워키 소재) 또는 도데실벤젠설포산(Dodecylbenzene sulfonic acid; Aldrich, 미국 위스콘신주 밀워키 소재)을 차례로 표 1의 조성에 따라 주입하여 필름형성 조성물을 제조하였다.

<36> <비교예 1~7>

【표 2】

<37>

		비교예						
		(단위: 중량%)						
		1	2	3	4	5	6	7
전도성 고분자 수용액	바이트론 피 (PEDOT)	100	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량
다가 알코올 또는 폴리에올	에틸렌글리콜 (EG)	-	-	-	-	-	14	16
	디에틸렌글리콜 (DEG)	-	-	-	10	-	-	-
1가알코올	이소프로판올 (IPA)	-	-	-	-	33	17	4
아마이드계 용매	메틸포름아마이드 (MF)	-	-	3	-	2	-	2
계면활성제	트리톤 엑스-100	-	0.06	-	-	-	-	-

<38> - 제조방법 -

<39> 표 2의 조성에 따라 투입한다는 점만을 달리하고는 실시예 1 내지 8의 제조 방법과 동일한 방법에 따라 필름형성 조성물을 제조하였다.

<40> <제조예 1~8>

<41> 상기 실시예 1의 조성물을 300rpm으로 1시간 동안 교반한 후 이 혼합물을 바코터(Bar coater)를 이용하여 폴리에스테르 필름 위에 도포한 다음, 110℃ 건조기

에서 30분간 건조하여 코팅층의 두께가 $2\mu\text{m}$ 인 투명기판 형태의 유기 투명 전극을 제조하였다.

<42> <비교제조예 1>

<43> 비교예 1인 바이트론 피를 유리판 위에 3000rpm으로 30초간 스핀코팅하여 110℃ 건조기에서 30분간 건조하여 코팅층의 두께가 400nm인 투명기판 형태의 유기 투명 전극을 제조하였다.

<44> <비교제조예 2>

<45> 트리톤 엑스-100을 더 첨가한다는 점만을 달리하고는 비교제조예 1의 제조방법과 동일한 방법에 따라 유기 투명 전극을 제조하였다.

<46> <비교제조예 3~7>

<47> 상기 비교예 1 대신 상기 비교예 3 내지 7의 조성물을 사용한다는 점만을 달리하고는 제조예 1의 제조방법과 동일한 제조방법에 따라 유기 투명 전극을 제조하였다.

<48> <시험예 1>

<49> 제조예 1 내지 8의 투명 전극을 대상으로 하여 전도도, 투과도 및 막경도를 평가하였다. 이들 중 전도도는 면저항기(Loresta-GP MCP-T600, Mitsubishi Chemical Co.)를 사용하여 표면저항으로 평가하였으며, 투과도는 UV-Vis 스펙트로미터(Helios β , Spectronic Unicam Co.)를 사용하여 550nm의 투과도로 평가하였고, 막경도는 연필경도계로 평가하여, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

【표 3】

<50>

	제조예							
	1	2	3	4	5	6	7	8
전도도 (Ω/sq)	500	600	750	700	850	800	400	800
투과도 (%)	93	90	86	88	86	88	93	92
막경도	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H

<51>

표 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 제조예 1 내지 8의 투명 전극 모두에서 전도도(막의 표면저항)가 300~900 Ω/sq 에 속하고, 가시광선 영역 투과도 또한 90%에 근사하였으며, 막경도는 2H 내지 4H의 범위에 속하여 우수하였다.

<52>

〈시험예 2〉

<53>

제조예 1 내지 8 대신 비교제조예 1 내지 7의 투명 전극을 대상으로 하여 전도도, 투과도 및 막경도를 평가하고, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

【표 4】

<54>

	비교제조예						
	1	2	3	4	5	6	7
전도도 (Ω/sq)	10^6	8×10^5	600	900	700	700	800
투과도 (%)	85	85	70	87	84	83	82
막경도	2B	2B	1B	1H	1B	2H	2H

<55>

표 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 폴리에틸렌디옥시티오펜계 전도성 고분자 수용액의 함량이 70중량%를 초과하는 비교제조예 3 및 7의 투명 전극의 경우, 투과

도 90% 이상을 만족시킬 수 없으며, 다가알코올을 사용하지 않은 비교제조예 1 내지 3 및 5의 경우 막경도가 저하되고 막이 균일하게 형성되지 않았다.

<56> 〈제조예 9〉

<57> 상기 실시예 1의 조성물을 300rpm으로 1시간 동안 교반한 후 이 혼합물을 2,000Hz, 140W인 초음파 발생기로 3분간 5회 초음파 분산하여 분산액을 제조하였다. 제조된 분산액을 바코터를 이용하여 폴리에스테르 필름 위에 도포한 다음, 110℃ 건조기에서 30분간 건조하여 코팅층의 두께가 2 μ m인 투명기관 형태의 유기 투명 전극을 제조하였다.

<58> 〈비교제조예 8〉

<59> 상기 제조예 9에서 혼합액을 140W의 초음파 발생기로 10초간 분산하여 분산액을 제조한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 투명 전극을 제조하였다.

<60> 〈비교제조예 9〉

<61> 상기 제조예 9에서 혼합액을 1,000W의 초음파 발생기로 3분간 분산하여 분산액을 제조한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 투명 전극을 제조하였다.

<62> 〈시험예 3〉

<63> 상기 시험예 1의 측정방법에 따라 제조예 9, 비교제조예 8 및 9의 전도도, 투과도 및 막경도를 측정하였다.

【표 5】

<64>		제조예 9	비교제조예 8	비교제조예 9
	전도도 (Ω /sq)	450	600	10 ⁴

투과도 (%)	90	95	88
막경도	3H	3H	3H

<65> 표 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 초음파 발생기의 파워를 50 내지 700W의 범위에 속하도록 하며, 분산 시간이 3 내지 10분이 되도록 한 제조에 9의 경우 가시광선 투과도가 90%로 우수하였으며, 전도도는 450 Ω /sq로 더욱 바람직하였다.

【발명의 효과】

<66> 상술한 바와 같이, 본 발명의 유기 전극 코팅용 조성물 및 이를 이용한 고투명성 유기 전극의 제조방법은 전도성 고분자 나노입자의 스미기(percolation)를 향상시켜 코팅이나 인쇄 공정을 거쳐 전도성 및 투과도가 우수한 대면적의 유연한 투명 유기 전극을 제조할 수 있으므로, 기존의 진공 공정을 이용하는 금속 산화물 전극에 비해 제조 공정의 경제성을 높일 수 있으며, 디스플레이용 투명 전극 외에도 유기 트랜지스터의 전극이나 배선재료, 스마트 카드, 안테나, 전지 및 연료 전지의 전극, PCB용 커패시터나 인덕터, 전자파 차폐, 센서 등 다양한 분야에 널리 적용할 수 있어 유용하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

다가 알코올, 폴리올 또는 이들의 혼합물 3 내지 20중량%;

탄소수 1 내지 5인 1가 알코올 5 내지 10중량%;

아마이드계, 설펍사이드계 또는 이들의 혼합 용매 5 내지 25중량%;

계면활성제 0.01 내지 0.1중량%; 및

잔량으로서 나노 입자크기의 폴리에틸렌디옥시티오펜(polyethylenedioxy thiophene)계 전도성 고분자 수용액을 함유하며,

상기 전도성 고분자 수용액 중 폴리에틸렌디옥시티오펜과 폴리스티렌설포네이트(polystyrene sulfonate) 고형분의 농도가 수용액 총 중량에 대하여 1.0 내지 1.5중량%를 차지하고,

코팅시 유기 전도막의 가시광선 영역 투과도가 90% 이상이며, 막의 표면저항이 300 내지 900 Ω /sq임을 특징으로 하는 유기 전극 코팅용 조성물.

【청구항 2】

제1항에서, 상기 다가알코올, 폴리올 또는 이들의 혼합물은 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 메틸펜탄디올, 헥산디올, 트리메틸올프로판, 글리세린, 에틸헥산디올, 헥산트리올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리옥시프로필렌트리올, 폴리테트라메틸렌글리콜, 솔비톨 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 알코올

임을 특징으로 하는 유기 전극 코팅용 조성물.

【청구항 3】

제2항에서, 상기 다가알코올 또는 폴리올은 분자량 300 이하인 것임을 특징으로 하는 유기 전극 코팅용 조성물.

【청구항 4】

제1항에서, 상기 아마이드계 용매는 포름아마이드, N-메틸포름아마이드, N,N-디메틸포름아마이드, 아세트아마이드, N-메틸아세트아마이드, N,N-디메틸아세트아마이드, N-메틸프로피온아마이드(N-methylpropionamide), 피롤리돈, N-메틸피롤리돈, 카프로락탐(caprolactam) 및 테트라메틸우레아로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용매이고,

상기 설펍사이드계 용매는 메틸설펍사이드, 디메틸설펍사이드, 설펴레인(sulfolane), 디페닐설펴으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용매임을 특징으로 하는 유기 전극 코팅용 조성물.

【청구항 5】

제1항에서, 상기 계면활성제는 비이온 계면활성제, 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제 및 양성 계면활성제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 계면활성제이며, HLB(hydrophilic-lipophilic balance)가 7 내지 20에 속하는 것임을 특징으로 하는 유기 전극 코팅용 조성물.

【청구항 6】

제1항에서, 도판트(dopant)로서 설펜산기를 함유하는 화합물을 0.01 내지 0.5중량%의 양으로 더 함유함을 특징으로 하는 유기 전극 코팅용 조성물.

【청구항 7】

제6항에서, 상기 도판트는 폴리스티렌설펜산, p-톨루엔설펜산, 도데실벤젠설펜산, 안트라퀴논설펜산, 4-히드록시벤젠설펜산, 메틸설펜산 및 니트로벤젠설펜산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물임을 특징으로 하는 유기 전극 코팅용 조성물.

【청구항 8】

상기 제1항의 조성물을 교반한 후 투명 기판 상에 도포하는 단계; 및

상기 기판을 건조하여 0.2 μm 내지 20 μm 의 두께로 코팅하는 단계

로 이루어짐을 특징으로 하는 고투명성 유기 전극의 제조방법.

【청구항 9】

상기 제1항의 조성물을 교반한 후, 진동수 20,000 내지 40,000Hz, 파워 50 내지 700W인 초음파 발생기로 3 내지 10분씩 2 내지 10회 반복 분산하는 단계;

상기 분산액을 투명 기판 상에 도포하는 단계; 및

상기 기판을 건조하여 0.2 μm 내지 20 μm 의 두께로 코팅하는 단계

로 이루어짐을 특징으로 하는 고투명성 유기 전극의 제조방법.